

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 43 18 178 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
B 44 D 3/16
C 03 C 17/00
C 03 C 23/00
C 04 B 41/00

②① Aktenzeichen: P 43 18 178.3
②② Anmeldetag: 1. 6. 93
④③ Offenlegungstag: 8. 12. 94

DE 43 18 178 A 1

⑦① Anmelder:
Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

⑦② Erfinder:
Geiger, Andreas, Dipl.-Ing., 6500 Mainz, DE; Leroux,
Roland, Dr., 6501 Stadelken-Elsheim, DE; Müller,
Vera, 6504 Oppenheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur selektiven Ausbildung entfernbarer Oberflächen im Bereich von Beschichtungen auf Glas, Glaskeramik oder Keramik

⑤⑦ Die Erfindung stellt ein Verfahren vor, das zur Ausbildung entfernbarer Oberflächen bestimmbarer Tiefe im Bereich der auf der Oberfläche eines Substrates aus Glas, Glaskeramik oder Keramik fest aufsitzenden Beschichtungen, wie Dekoren u. ä., geeignet ist, wobei das Substrat zusammen mit den auf seiner Oberfläche aufsitzenden Beschichtungen mit einem Reaktionspartner in Kontakt gebracht wird, der selektiv nur mit den Beschichtungen und den Verbindungen aus der Beschichtung und dem Substrat, Reaktionsprodukte bildet, die leicht vom unveränderten Substrat entfernbar sind.

DE 43 18 178 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 94 408 049/85

7/33

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ausbildung entferntbarer Oberflächen bestimmter Tiefe im Bereich der auf der Oberfläche eines Substrates aus Glas, Glaskeramik oder Keramik aufsitzenden Beschichtungen, wie Dekoren, Glasuren, Versiegelungen, Schutz- und Farbschichten.

Sie betrifft auch ein um Oberflächenbereiche bestimmter Tiefe reduziertes Substrat, hergestellt nach dem vorgeschlagenen Verfahren.

Substrate wie Glas, Glaskeramik oder Keramik werden aus ästhetischen, aber auch aus technischen Gründen, z. B. zur Markierung von Kochzonen, mit einem Dekor versehen. Zu diesem Zweck wird eine Keramikfarbe nach an sich bekannten Methoden, z. B. Siebdruck oder Abziehbildtechnik, auf den Artikel aufgebracht. Die Keramikfarben sind glasartige, chemisch ziemlich widerstandsfähige, dünne Überzugsmassen, auch Emailfarben genannt, die in feinverteilter Form, z. B. als Pulver oder Suspension auf den zu dekorierenden Gegenstand aufgebracht werden und durch eine Wärmebehandlung (Einbrennen) zu einer fest auf dem zu dekorierenden Gegenstand haftenden Schicht verschmolzen werden. Bei der Dekoration von Glaskeramik-Artikeln geht man im allgemeinen aus Gründen der Energieeinsparung so vor, daß man den noch glasigen Artikel dekoriert und anschließend das Einbrennen und Keramisieren in einem Arbeitsgang vornimmt.

Oft ist es technisch notwendig oder wünschenswert, Substrate oberflächlich und/oder von aufsitzenden Beschichtungen zu reinigen.

Besonders wenn das Substrat einen wertvollen, wiederverwendbaren Rohstoff darstellt, dessen Eigenschaften durch die aufsitzenden Beschichtungen im Falle der Wiederverwendung des Substrates negativ verändert werden, ist es eine zum Teil sehr aufwendige und teure Notwendigkeit, die Beschichtung vom Substrat zu trennen:

- Wenn das Produkt infolge von Fabrikationsfehlern den technischen Erfordernissen nicht entspricht,
- oder der ästhetische Eindruck, z. B. durch Farbänderungen vom vorgegebenen Standard, abweicht.

In zunehmendem Maße werden Produkte nach der Einsatzzeit beim Kunden gebraucht wieder zurückgenommen. Besonders vorteilhaft ist es, wenn diese Produkte erneut als Rohstoffe bei der Produktion Verwendung finden können.

Allerdings sind oftmals dem gebrauchten zurückzunehmenden Produkt aufsitzende Beschichtungen oder Verschmutzungen zu entfernen, da diese häufig ein an sich technisch mögliches und vorteilhaftes Recycling des Grundmaterials verhindern oder entscheidend einschränken.

Fest sitzende Beschichtungen und/oder Verschmutzungen sind meist aber nur sehr kostenintensiv und aufwendig vom Träger zu entfernen.

Stand der Technik ist z. B.,

- mechanisches Abschleifen oder Abschnelden der Beschichtungen, was sehr zeitintensiv ist, zum Teil einen hohen Aufwand an teuren Maschinen, Schleif- und Trennmitteln erfordert.
- Abbrand und Oxidation von organischen Be-

schichtungen und/oder Verschmutzungen mit zum Teil großem Energieaufwand.

Die EP 0 148 427 A2 legt ein Verfahren zum Ablösen bzw. Entfernen von auf Oberflächen aufgetragenen Schutzbeschichtungen oder Belägen offen, wobei die abzulösende Beschichtung oder der Belag mit ihrer offenen, der zu schützenden Oberfläche abgewandten Seite einem Kälteschock ausgesetzt wird, der mittels eines verflüssigten, inerten Gases erzeugt wird.

Die deutsche Patentanmeldung P 42 30 732.5 der Anmelderin beschreibt ein Verfahren zur Ausbildung eines entfernbaren Oberflächenbereiches auf einem Substrat, insbesondere auf einer Glaskeramik, wobei eine im Verhältnis zum Substrat dünne Schicht eines Materials mit einem im Vergleich zum Substrat stark abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei einer Temperatur mit dem Substrat verbundenen und anschließend auf eine andere Temperatur abgekühlt wird.

Die deutsche Patentanmeldung P 43 04 953.2 der Anmelderin hat ein weiteres Verfahren zur Ausbildung eines entfernbaren Oberflächenbereiches bestimmter Tiefe auf einem Substrat aus Glaskeramik, Glas oder Keramik, mit allen auf der Oberfläche des Substrates aufsitzenden Beschichtungen, wie Dekoren u. a., zum Inhalt, wobei hier mittels Energiezufuhr durch einen Laserstrahl die Oberfläche des Substrates mit allen darauf aufsitzenden Beschichtungen auf eine Temperatur gebracht wird, bei der sich ein Oberflächenbereich mit vom Substrat abweichenden physikalischen Eigenschaften ausbildet und anschließend das so behandelte Substrat auf eine andere Temperatur abgekühlt wird.

Nachteilig bei allen o.g. Verfahren kann die Tatsache sein, daß jeweils der gesamte Oberflächenbereich des Substrates so verändert wird, daß das Substrat nicht unmittelbar wiederverwendet werden kann.

Problematisch im Recyclingprozeß von z. B. Glaskeramikkochflächen ist aber auch hierbei das Dekor. Das Dekor enthält Fremdstoffe, die im Glasgemenge nicht oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein dürfen.

Ohne Dekor kann ein erheblicher Anteil an Glaskeramik, z. B. als Scherben, auch aus alten gebrauchten Platten, wieder problemlos mit aufgeschmolzen werden.

Zu maximal etwa 10% kann dekorierte Glaskeramik zurückgeführt werden; und selbst dieser geringe Anteil kann schon Probleme mit sich bringen.

Die Entfernung der Dekore von der Oberfläche der Glaskeramik ist also zwingend notwendig, um die Zusammensetzung des Glasgemenges nicht durch Zufügung von dekorierten Scherben und Bruch aus fehlerhafter Produktion oder aus Recycling-Beständen zu verändern.

Bei mehrfacher Kreislaufführung dekorierte Scherben würden ohne vorherige Entfernung des Dekors Bestandteile des Dekors, z. B. Bleiverbindungen, in unzulässigem Maß angereichert.

Ähnliches gilt für viele andere Oxide, wie z. B. die des Eisens, die in größerer Menge die Zusammensetzung des Grundglasgemenges so ändern können, daß z. B. ein reproduzierbarer Keramisierungsprozeß mit gleichen Eigenschaften des Endproduktes kaum noch zu erreichen wäre.

Auch können die Pigmente aus dem Dekor die Transmission der Glaskeramik verändern und zu einem Produkt führen, das bei der Keramisierung und im Gebrauch keine gleichmäßigen Eigenschaften besitzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ko-

stengünstig und umweltschonend auf der Oberfläche von Substraten wie Glas oder Glaskeramik, die als ganze Platten, Scherben aber auch als kleine Bruchstücke und/oder in komplizierten Geometrien vorliegen können, fest aufsitzende Beschichtungen und/oder Verschmutzungen zu entfernen, um eine Wiederverwendung des Substrates möglich zu machen.

Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung, die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates möglichst unverändert zu erhalten und die abgelösten Beschichtungen umweltneutral und chemisch inert aufzubereiten und einzubinden, so daß deren Entsorgung keinerlei Probleme mehr mit sich bringt.

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß das Substrat zusammen mit den auf seiner Oberfläche aufsitzenden Beschichtungen mit einem Reaktionspartner in Kontakt gebracht wird, der selektiv nur mit den Beschichtungen und den Verbindungen aus der Beschichtung und dem Substrat Reaktionsprodukte bildet, die leicht vom unveränderten Substrat entfernbar sind.

Die Entfernung des Dekors ist nach dem Verfahren der Erfindung problemlos möglich geworden und vermeidet die oben genannten Nachteile der bisher bekannten Methoden, Oberflächenschichten zu beseitigen.

Dieses Verfahren nach Anspruch 1 hat sich dabei insbesondere bei dekoriertem Glas und Glaskeramik als außerordentlich effizient erwiesen, d. h. wenn als Substrat ein Glas, wie z. B. ein Kalk-Natron- oder Borosilikatglas oder eine Glaskeramik, verwendet wird.

Als Reaktionspartner werden Säuren und/oder Basen eingesetzt.

Je nach Art des Substrates und der Beschichtung, ob es sich also um Glas oder Glaskeramik, um ein Dekor oder z. B. eine Farbschicht handelt, oder ob das Dekor nachträglich in einem Dekorbrand oder gleichzeitig bei einer Keramisierung eingebrannt wurde, ist entweder das saure Verfahren vorzuziehen, oder das basische Verfahren bringt die besseren Ergebnisse oder es sind beide Verfahren nacheinander angewandt, zur restlosen Entfernung des Dekors notwendig.

Sauere Verfahren z. B. mit Salzsäure bringen sehr gute Ergebnisse bei dekorierten Kalk-Natron-Gläsern, bei Glaskeramik-Substraten mit nach der Keramisierung eingebranntem Dekor und gute Ergebnisse z. B. bei Borosilikatgläsern, bei denen das Dekor bis auf wenige transparente dunkle Reste selektiv entfernt werden konnte.

Eine Dekorentfernung bei Glaskeramik-Platten, bei denen das Dekor gleichzeitig beim Keramisieren eingebrannt worden war, ist dagegen mit dem sauren Verfahren nicht möglich.

Hier bringt das basische Verfahren z. B. mit Natronlauge, sehr gute Ergebnisse:

Sowohl die Dekore, die auf Glaskeramik-Substraten gleichzeitig bei der Keramisierung eingebrannt worden waren, als auch dekorierte Borosilikatgläser konnten so vollständig selektiv entdekoriert werden.

Das basische Verfahren hat zudem den Vorteil, daß mit geringerem apparativen Aufwand gearbeitet werden kann, da z. B. keine HCl-Gas-Neutralisation notwendig ist und alle Armaturen und Vorrichtungen, wie z. B. die Behandlungswanne, aus Edelstahl hergestellt werden können.

Bei manchen Substrat-/Beschichtungskombinationen hat es sich auch bewährt, das saure und basische Verfahren hintereinander durchzuführen, da der Mehraufwand an "Handling" leicht durch eine erheblich verkürzte Gesamt-Behandlungszeit ausgeglichen wird.

Dabei wird nach der Erfindung bevorzugt 10–32%-ige Salzsäure, insbesondere 30%-ige, eingesetzt, die bei 80–120°C, 10–20 min, insbesondere 60 min lang auf das Substrat einwirkt.

Mit 10–45%-iger Natronlauge werden die Substrate bei 70–150°C, 15–180 min, insbesondere 60 min lang behandelt.

Das Substrat wird dabei vollständig in die Säure bzw. Base eingetaucht.

Als weitere gut geeignete Reaktionspartner haben sich unter anderem erwiesen: Schwefelsäure und Kalilauge.

Geeignete Reaktionspartner und deren Verfahrensparameter kann der Anwender passend zu den von ihm gewünschten Bedingungen wie Temperatur und Zeit auswählen.

Das um einen entfernbaren Oberflächenbereich bestimmter Tiefe im Bereich seiner aufsitzenden Beschichtungen selektiv reduzierte Substrat aus Glas, Glaskeramik oder Keramik, hergestellt nach dem Verfahren nach der Erfindung hat den Vorteil, daß es jederzeit wieder neu dekoriert werden kann, da das Substrat in den nicht dekorierten Bereichen vollkommen unverändert bleibt. Dieses Verfahren bietet sich an, wenn das Substrat an sich in Ordnung ist und nur ein fehlerhaftes Dekor entfernt werden mußte.

Besonders vorteilhaft ist es, die entdekorierten Glas- bzw. Glaskeramikartikel an genau den Stellen wieder zu dekorieren, wo durch Entfernung der Reaktionsprodukte, die sich aus der Verbindung der Beschichtung und dem Substrat gebildet haben, kleine Vertiefungen entstanden sind.

Die Vertiefungen können dabei z. B. je nach Grundglaszusammensetzung, Glasurtyp und den Bedingungen beim Keramisierungs- bzw. Glasurbrand unterschiedlich ausgeprägt sein. Sie können von einer praktisch nicht meßbaren oberflächlichen Abtragung, wenn kaum Verbindungen aus Beschichtung und Substrat gebildet wurden, bis zu 15 µm tief sein.

Durch Aufrakeln z. B. füllt die Dekorpaste genau diese Vertiefungen aus und eine Platte kann dauerhaft wieder mit derselben Dekoration versehen werden, wie vorher.

Das "zweite" Dekor hat sogar noch Vorteile:

- es sitzt "versenkt" in den Vertiefungen, geschützt vor Abrieb und Verschleiß und
- die Anhaftung des Dekors ist durch die vergrößerte Oberfläche des Substrates in den durch das Entdekoriieren entstandenen Vertiefungen noch verbessert.

An den folgenden Ausführungsbeispielen soll die vorliegende Erfindung weiter veranschaulicht werden.

Beispiel 1

Ein dekoriertes Glaskeramikartikel aus einem kristallisierbaren Glassystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ der Zusammensetzung (s. DE-PS 39 36 654) in Gew.-% SiO_2 64; Al_2O_3 21,3; Li_2O 3,5; Na_2O 0,6; K_2O 0,5; BaO 2,5; CaO 0,2; MgO 0,1; TiO_2 4,5; ZrO_2 2,3; Sb_2O_3 0,5 oder mit Zusammensetzungsbereichen wie sie z. B. in der US PS 3 788 865 oder US PS 4 192 688 ausführlich beschrieben werden, wird in eine ausreichend große Edelstahlwanne gelegt und mit 45%iger Natronlauge vollständig überschichtet.

Als Dekorfarbe auf den Glaskeramikartikeln war eine

handelsübliche Farbe aus einer Suspension eines Pulvers aus färbenden Oxiden und einem Bleiboratglas als Binder aufgebracht, die nach dem Einbrand eine Schichtdicke des Dekors von etwa 3,5 µm ergab.

Dabei können nach der Erfindung als dekorierte Glaskeramikartikel Platten z. B. mit den Abmessungen 400 × 400 × 5 mm eingesetzt werden, aber eben auch Scherbenteile oder kleine Bruchstücke.

Vorteilhafterweise werden die zu entdekorierenden Glasartikel in einem Korb aus Edelstahlgeflecht in die mit Natronlauge gefüllte Wanne abgesenkt und vollständig eingetaucht. Anschließend wurde die Wanne mit Inhalt auf 130°C erhitzt.

Die Wanne kann dabei auf übliche Weise von außen beheizt werden oder z. B. in einem regelbaren Muffelofen eingebracht werden.

Die Heizeinrichtungen sollten dabei so ausgelegt sein, daß sie temperatursteuerbar sind und die Wanne mit Inhalt auf etwa 180°C erhitzt werden kann.

Im vorliegenden Beispiel wurden 50 kg dekorierte Glaskeramik in Form von Scherben und Bruchstücken mit der 45%-igen Natronlauge 60 min lang bei 130°C gekocht.

Danach ergab eine Analyse der so behandelten Scherben und Bruchstücke eine vollständige Entdekoration der Glaskeramik.

Beispiel 2

50 kg vollflächig dekoriertes Kalk-Natron-Flachglas wurde in einer ähnlichen Vorrichtung, wie im Beispiel 1 gezeigt, mit 30%-iger Salzsäure eine Stunde lang bei 110°C gekocht.

In das Salzsäure-Bad, das in einer Wanne mit Glaseinsatz zubereitet worden war, wurden gleichzeitig ganze Platten, größere Scherben und kleine Bruchstücke des og. Glases eingebracht.

Nach dieser Behandlung ergab eine Untersuchung der Gläser eine restlose Dekorentfernung.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung sind:

— Es können neben ganzen, großflächigen ebenen Platten auch noch sehr kleine Scherben und Bruchstücke und auch Artikel mit sehr komplizierten Geometrien entdekoriert werden.

— Es wird nach der vorliegenden Erfindung tatsächlich nur das Dekor und der kleine Reaktionsbereich des Substrates mit dem Dekor entfernt, wobei die restliche nicht dekorierte Oberfläche weitgehend unbeeinflusst und unverändert bleibt.

— Die apparativen Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens sind sehr einfach und preisgünstig; das Verfahren selbst ist, bei Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen im Umgang mit Säuren und Laugen, wie z. B. einer HCl-Gas Neutralisation beim sauren Verfahren, ebenfalls problemlos.

— Das Verfahren kann 2-stufig durchgeführt werden:

— sollten Dekore z. B. nach Anwendung des sauren Verfahrens nicht ausreichend leicht entfernbar sein, kann mit dem basischen Verfahren als zweitem Schritt nachbehandelt werden.

— Bei Durchführung des sauren oder basischen Verfahrens mit Salzsäure (HCl) und/oder Natronlauge (NaOH) ergeben sich durch die Neutralisationsmöglichkeit geringe Entsorgungsprobleme.

— Die durch Salzsäure und Natronlauge nicht an-

gegriffenen Farbpigmente der Dekore und Farben, die sich im Reaktionsbad absetzen, können von der Flüssigkeit abgetrennt und entsorgt oder auch wiederverwendet werden.

— Glasartikel insbesondere Glaskeramik-Platten mit nur beschädigtem oder durch Gebrauch abgenutztem Dekor können nach Entfernung der "alten" Beschichtungen vom Substrat neu dekoriert und wiederverwendet werden.

— Auch vorgespannte Gläser können nach der Erfindung vom Dekor befreit werden, ohne geschädigt zu werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung entfernbarer Oberflächen bestimmter Tiefe im Bereich der auf der Oberfläche eines Substrates aus Glas, Glaskeramik oder Keramik fest aufsitzenden Beschichtungen, wie Dekoren u. a., dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat zusammen mit den auf seiner Oberfläche aufsitzenden Beschichtungen mit einem Reaktionspartner in Kontakt gebracht wird, der selektiv nur mit den Beschichtungen und den Verbindungen aus der Beschichtung und dem Substrat, Reaktionsprodukte bildet, die leicht vom unveränderten Substrat entfernbar sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionspartner Säuren und/oder Basen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionspartner Salzsäure und/oder Natronlauge benutzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzsäure 10–32%-ig und die Natronlauge 10–45%-ig eingesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzsäure bei 80–120°C und die Natronlauge bei 70–150°C zur Anwendung kommt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Salzsäure Reaktionszeiten von 10–120 min, insbesondere 60 min, bei der Natronlauge von 15–180 min, insbesondere 60 min, gewählt werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Reaktionspartner KOH (Kalilauge), H₂SO₄ (Schwefelsäure) eingesetzt werden können.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontakt zwischen Substrat und Reaktionspartner durch Tauchen erreicht wird.

9. Substrat mit Vertiefungen im Oberflächenbereich, hergestellt durch Behandeln eines beschichteten Substrates nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 und Entfernen der gebildeten Reaktionsprodukte.

10. Substrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertiefungen im Oberflächenbereich mit einer Dekormasse gefüllt sind.

The subject of the invention is a procedure for the training of removable surfaces of certain depth in the range of the coatings, like Dekoren, mounting on the surface of a substrate from glass, glass ceramic or ceramic(s), glazes, sealings, protection and dye films.

It concerns also a substrate reduced by surface ranges of certain depth, manufactured in the suggested procedure.

Substrates such as glass, glass ceramic or ceramic(s) are provided for aesthetic, in addition, for technical reasons, e.g. to the marking by cook zones, with a decoration. For this purpose a ceramic(s) color is applied after actually well-known methods, e.g. screen printing or transfer picture technology, the article. The ceramic(s) colors are given in finely divided form, e.g. as powders or suspension on the article which can be decorated to be applied and by a thermal treatment (to burn) into one firmly on the article responsible layer which can be decorated merged glasslike, chemically rather resistant, thin coat masses, also emailfarben the decoration of glass ceramic. It proceeds one generally for reasons of the energy conservation in such a way that one decorates the still glassy article and makes afterwards a burning and Keramisieren in a processing step.

Often it is technically necessary or desirable to clean substrates superficially and/or from mounting coatings to.

Particularly if the substrate represents a valuable, re-usable raw material, whose characteristics are changed negatively by the mounting coatings in the case of the re-use of the substrate, it is a partially very complex and expensive necessity to separate the coating from the substrate to:

- if the product due to factory defects the technical requirements does not correspond,
- deviates or the aesthetic impression, e.g. by color changes from the given standard.

Products are used again taken back increasingly after the assignment at the customer. Particularly favourably it, if these products can find again as raw materials with production use.

However the used product which can be taken back mounting coatings or contamination are too often remove these frequently an actually technically possible and favourable recycling of the base material prevent there or crucially limit.

Firmly sitting coatings and/or contamination are to be usually removed however only very cost-intensively and complex from the carrier to.

State of the art is e.g.,

- mechanical sanding off or cutting of the coatings off, which is very time intensive, partially a high expenditure of expensive machines, sharpening and parting agents requires.
- burn-up and oxidation of organic coatings and/or contamination with partially large energy expenditure.

The EP 0,148,427 a2 reveals a procedure for the replacement and/or removing from on surfaces applied protective coatings or linings, whereby the coating or the lining with its open, which is exposed surface turned away side which can be protected to a cooling shock, by means of a liquefied, which can be replaced, inert gas is produced.

The German patent application P 42 30 732,5 the Anmelderin describes a procedure for the training of a removable surface range on a substrate, in particular on a glass ceramic, whereby a layer of a Material with a thermal Ausdehnungskoeffizien, deviating thin in relation to the substrate, strongly in the comparison to the substrate is cooled down at a temperature with the substrate connected and afterwards on another temperature.

The German patent application P 43 04 953,2 the Anmelderin has a further procedure for the training of a removable surface range of certain depth on a substrate from glass ceramic, glass or ceramic(s), with all on the surface of the substrate mounting coatings, like Dekoren among other things, to contents, whereby by means of energy input by a laser beam the surface of the substrate is brought here with all mounting coatings on a temperature, at which a surface range is also formed afterwards from the substrate deviating physical characteristics and the in such a way treated substrate is cooled down on another temperature.

Unfavorably with all o.g. Procedure can be the fact that the entire surface range of the substrate is changed in such a way in each case that the substrate cannot be reused directly.

In addition, problematic during the recycling process from e.g. glass ceramic cook surfaces is here the decoration. The decoration contains foreign matter, which may not be present in the glass mixture or only in very small quantities.

Without decoration a substantial portion of glass ceramic, e.g. as pieces of broken glass, can be melted also from old used plates, again problem-free with.

To maximally about 10% decorated glass ceramic can be led back; and even this small portion can bring problems with itself.

The distance of the Dekore of the surface of the glass ceramic is thus compellingly necessary, in order not to change the composition of the glass mixture by causing of decorated pieces of broken glass and break from incorrect production or from recycling existence.

During repeated cycle guidance of decorated pieces of broken glass without previous distance of the decoration components of the decoration, were enriched e.g. lead connections, in inadmissible measure.

Something similar applies to many other oxides, e.g. those of the iron, which can change the composition of the basic glass mixture in such a way in larger quantity that e.g. a reproducible Keramisierungsprozess with same characteristics of the final product would be to be hardly still reached.

Also the pigments from the decoration can the transmission of the glass ceramic change and to a product lead, which does not possess even characteristics with the Keramisierung and in the use.

Task of the available invention is therefore it to remove economically and environmentalcarefully on the surface from substrates such as glass or glass ceramic, which can be present as whole plates, pieces of broken glass in addition, as small fragments and/or in complicated geometry, firmly mounting coatings and/or contamination in order to make a re-use of the substrate possible.

The moreover it is task of the invention to up-prepare and merge the surface finish of the substrate environmentalneutrally and chemically inertly as invariably as possible to received and the replaced coatings, so that their disposal does not bring any problems more with itself.

The task of the invention is solved by the fact that the substrate as well as the coatings mounting on its surface is brought with a reaction partner in contact, which forms selectively only reaction products, which are easily of unveraende substrate removable for the coatings and the connections from the coating and the substrate.

The distance of the decoration became in the procedure of the invention problem-free possible and avoids the disadvantages specified above that well-known methods to eliminate layers.

This procedure according to requirement 1 proved in particular thereby with decorated glass and glass ceramic as extraordinary effizi, i.e. if as substrate a glass, e.g. a lime soda or a Borosilicatglas or a glass ceramic, one uses.

As reaction partners acids and/or Basen are used.

Depending upon kind of the substrate and the coating, whether it concerns thus glass or glass ceramic, in order a decoration or e.g. a dye film, or whether the decoration was later burned at the same time in a dekorbrand or with a Keramisierung, either the sour procedure is to be preferred, or the basic procedure brings the better results or it is successively applied, necessary for the complete distance of the decoration both procedures.

Sour procedures e.g. with hydrochloric acid bring along very good results with decorated kalk-Natron-Glaesern, with glass ceramic substrates after the Keramisierung burned decoration and good results e.g. with Borosilikatglaesern, with which the decoration up to whom could be removed transparent dark remainders selectively.

A decoration distance with glass ceramic plates, with which the decoration had been burned at the same time with the Keramisieren, is not possible against it with the sour procedure.

Here the basic procedure brings very good results e.g. with caustic soda solution,:

Both the Dekore, which had been burned at the same time on glass ceramic substrates with the Keramisierung, and decorated Borosilikatglaeser could be entdekoriert so completely selectively.

The basic procedure has besides the advantage that at smaller machine expenditure can be worked, since e.g. no HCl gas neutralization is necessary and all armatures and devices, e.g. the treatment tub, of high-grade steel to be made to be able.

With some substrate/coating combinations it also worked to accomplish the sour and basic procedure one behind the other since additional expenditure "Handling" on; easily by a substantially shortened total treatment time balanced becomes.

After the invention preferentially 10-32%-ige hydrochloric acid, in particular 30%-ige, is used, which affects 10-20 m long with 80-120 DEG C, in particular 60 min the substrate.

With 10-45%-iger caustic soda solution the substrates are long treated with 70-150 DEG C, 15 180 min, in particular 60 min.

The substrate is immersed thereby completely in the acid and/or cousin.

As further well suitable reaction partners among other things proved: Sulfuric acid and caustic potash solution.

Suitable reaction partners and their processing parameter can the user suitably the conditions wished by him such as temperature and time select.

The substrate reduced selectively by a removable surface range of certain depth within the range of its mounting coatings made of glass, glass ceramic or ceramic(s), in the procedure after the invention it has the advantage that it can at any time again be decorated, since the substrate remains perfectly unchanged in the not decorated ranges. This procedure offers itself, if the substrate actually is correct and only an incorrect decoration had to be removed.

It is particularly favourable to decorate the entdekorierten glass and/or glass ceramic articles in exactly the places again where from distance of the reaction products, which formed from the connection of the coating and the substrate, small recesses resulted.

The recesses can be differently pronounced thereby e.g. depending upon basic glass composition, type of glaze and the conditions with the Keramisierungs and/or glaze baking. They can be deep by a practically not measurable superficial demolition, if hardly connections from coating and substrate were formed, up to 15 μ m.

By Aufrakeln e.g. the decoration paste fills out exactly these recesses and a plate can durably again with the same decoration be provided, as before.

"zweite" Decoration has even still advantages:

- it sits "versenkt" in the recesses, protected against abrasion and wear and
- adhering of the decoration is still improved by the increased surface of the substrate in the recesses resulted from the Entdekorieren.

With the following remark examples the available invention is to be further illustrated.

Example 1

A decorated glass ceramic article from a crystallizable glass system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ of the composition (s. DE-HP of 39 36 654) in thread % SiO_2 64; Al_2O_3 21,3; Li_2O 3,5; Na_2O 0,6; K_2O 0,5; BaO 2,5; CaO 0,2; MgO 0,1; TiO_2 4,5; ZrO_2 2,3; Sb_2O_3 0,5 or with composition ranges like it e.g. in US HP 3,788,865 or US HP of 4,192,688 to be described in detail, is put into a sufficiently large high-grade steel tub and over-laminated with 45%-iger caustic soda solution completely.

As decoration color on the glass ceramic articles a commercial color from a suspension of a powder from coloring oxides and a lead borate glass was applied as binder, which resulted in after the penetration egg layer thickness of the decoration of approximately 3.5 μm .

Plates can be used e.g. with the dimensions 400 x 400 x 5 mm, but evenly also piece of broken glass parts or small fragments after the invention as decorated glass ceramic articles.

Favourable way the too entdekorierenden glass articles are lowered in a basket made of high-grade steel network into the tub filled with caustic soda solution and dived in completely. Subsequently, the tub with contents on 130 DEG C was heated up.

The tub can be heated thereby in usual way from the outside or be brought in e.g. in an adjustable muffelofen.

The heating mechanisms should be so laid out with the fact that they are temperature expensivable and the tub with contents on approximately 18 DEG C can be heated up.

In the available example 50 kg decorated glass ceramic were cooked in the form of pieces of broken glass and fragments with the 45%-igen caustic soda solution 60 min long with 130 DEG C.

Afterwards an analysis of the in such a way treated pieces of broken glass and fragments resulted in a complete Entdekorierung of the glass ceramic.

Example 2

50 kg full-laminar decorated lime soda flat glass in a similar device, as in the example 1, cooked with 30%-iger hydrochloric acid was shown one hour long with 110 DEG C.

Into the hydrochloric acid bath, which had been prepared in a tub with glass employment, became at the same time whole plates, larger pieces of broken glass and small fragments o.g. Glass brought in.

After this treatment an investigation of the glasses resulted in a complete decoration distance.

The advantages of the available invention are:

- can be entdekoriert beside whole, wide even plates also still very small pieces of broken glass and fragments and also article with very complicated geometry.
- after the available invention actually only the decoration and the small reaction range of the substrate with the decoration are removed, whereby the remaining not decorated surface remains to a large extent uninfluenced and unchanged.
- the machine devices for the execution of the procedure are very simple and low-priced; the procedure is, with attention of the usual precautionary measures in handling acids and caustic solutions, e.g. HCl gas a neutralization with the sour procedure, likewise problem-free.
- the procedure can be accomplished in 2 steps: if Dekore should not be sufficiently easily removable e.g. after application of the sour procedure, can be given subsequent treatment with the basic Verfa as second step.

- at the time of execution of the sour or basic procedure with hydrochloric acid (HCl) and/or caustic soda solution (NaOH) small disposal problems arise as a result of the neutralization possibility.
- can be separated by hydrochloric acid and caustic soda solution not attacked farbpigmente of the Dekore and colors, which set off in the reaction bath, from the liquid and entsorgt or also reused.
- glass articles in particular glass ceramic plates with only damaged or by use worn out decoration can after distance "alten" Coatings of the substrate decorates again and reuse become.
- glasses also linked up can be released after the invention from the decoration, without to be damaged.